Aula 5

GRUPO DO BORO (GRUPO 13) E GRUPO DO CARBONO (GRUPO 14)

META

Identificar as propriedades dos elementos dos grupos 13 e 14 da tabela periódica e de seus compostos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
reconhecer as propriedades dos elementos dos grupos do boro e do carbono;
obtenção de alguns compostos de carbono;
verificar a decomposição de alguns sais e, evidenciar algumas propriedades do CO_2; e
identificação dos íons Ca^{+2} e CO_3^{-2}.

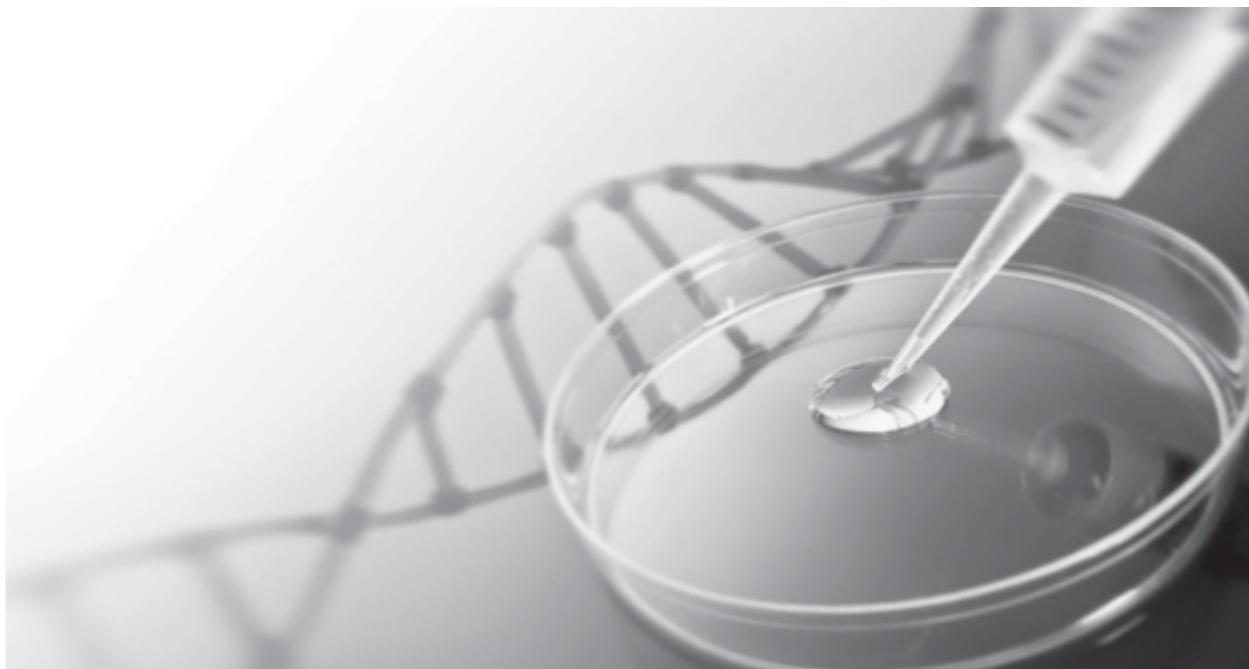
PRÉ-REQUISITOS

Conhecimentos acerca de estrutura atômica e configuração eletrônica;
propriedades periódicas dos elementos.

Compoostos de carbono (Fonte: http://www.ccvalg.pt).

INTRODUÇÃO

Esta aula experimental e os duas aulas seguintes (aulas 8 e 10) detalham as propriedades químicas dos elementos do bloco π com ênfase nos não-metais (ou ametais). O bloco p é uma área muito rica da tabela periódica, seus membros mostram uma variação muito maior nas propriedades dos que os blocos σ e *d*. Em contraste ao caráter exclusivamente metálico dos elementos dos blocos σ e *d*, os elementos do bloco π vão dos metais, tal como o alumínio, aos não-metais altamente eletronegativos, tal como o flúor. Um ponto de vista único não pode cobrir adequadamente essa grande diversidade, e ajustaremos nossa perspectiva à medida que nos deslocamos no bloco. À direita do período, aumenta o número de estados de oxidação disponíveis aos elementos; assim as propriedades de oxirredução tornam-se mais importantes. Esse aspecto contrasta com aqueles mostrados pelos elementos à esquerda do bloco π (boro, carbono e silício), para os quais as reações oxirredução são menos importantes. Entretanto, alguns elementos do grupo do boro e do carbono compensam a falta de riqueza em suas propriedades de oxirredução pela capacidade que apresentam, em alguns casos, de formar cadeias, anéis e clusters.

(Fonte: http://semanadabiologia.files.wordpress.com)

Os elementos dos grupos 13/III (Grupo do boro) e 14/IV (Grupo do carbono) possuem propriedades físicas e químicas interessantes e diversas, de importância fundamental na indústria e na natureza. O grupo 13 ou III, é o primeiro grupo do bloco π e seus membros tem configuração eletrônica ns^2 np^1: logo, espera-se que seu número de oxidação máximo seja +3. Os números de oxidação de B e Al são +3 na maior parte de seus compostos, mas isso não ocorre com os elementos mais pesados (Figura 1)

No grupo do carbono, a camada de valência semi-preenchida desses elementos lhes dá as propriedades especiais que estabelecem a linha divisória entre os metais e os ametais. O carbono, naturalmente, apresenta um papel central na química orgânica, mas ele também forma muitos compostos binários com os metais e não-metais e uma rica gama de compostos organometálicos (compostos que possuem ligação metal-carbono). Em combinação com o oxigênio e o alumínio, o congênere do carbono, o silício, é um componente dominante dos minerais da crosta terrestre, da mesma maneira que o carbono em combinação com o hidrogênio e o oxigênio é dominante na biosfera. Os outros elementos desses dois grupos são vitais para a alta tecnologia moderna, particularmente como semicondutores e guias de ondas de luz.

Figura 1: Elementos dos grupos 13 (grupo do Boro) e grupo 14 (grupo do carbono) (Fonte: Bibliografia 2).

OS ELEMENTOS DOS GRUPOS

Os elementos do grupo do boro e do carbono apresentam uma ampla variação em abundância nas rochas da crosta terrestre, nos oceanos e na atmosfera. Carbono, alumínio e silício são abundantes (Figura 2),

mas temos uma baixa abundância terrestre do boro, assim como a do lítio e do berílio.

Há uma ampla variação nas propriedades químicas e físicas quando descemos nos grupos 13 e 14. Os membros mais leves de cada grupo são os não-metais e os mais pesados são os metais. Similaridades químicas e físicas são particularmente pronunciadas entre o boro e seu vizinho diagonal, o silício. Em compostos, boro e silício são quimicamente "duros" e, em suas formas elementares, eles são mecanicamente "duros" e sólidos semicondutores. A ocorrência de dois ou mais polimorfos significativamente diferentes é uma característica comum dos elementos dos elementos do bloco *p*, e é bem ilustrada pelo boro e carbono elementar (carbono e diamante).

As propriedades químicas do boro, do carbono, do silício e do germânio são tipicamente de não-metais. Suas eletronegatividades são similares à do hidrogênio e eles formam muitos compostos covalentes com hidrogênio e com alquilcompostos. Em contraste com o comportamento dos elementos leves, os elementos pesados tálio e chumbo possuem afinidades maiores com ânions "moles", tais como os íons I^- e S^{2-}. Deste modo, o tálio e o chumbo são classificados como quimicamente "duros".

A maioria dos elementos dos dois grupos, o número de oxidação do grupo (+3 para o Grupo 13/III e +4 para o Grupo 14/IV) é dominante nos compostos que estes elementos formam. As exceções principais são o tálio e o chumbo, para os quais o número de oxidação comum é duas unidades menor que o máximo do grupo, sendo +1 pra o tálio e +2 para o chumbo. Essa estabilidade relativa do estado de oxidação mais baixo é um exemplo do efeito do par inerte.

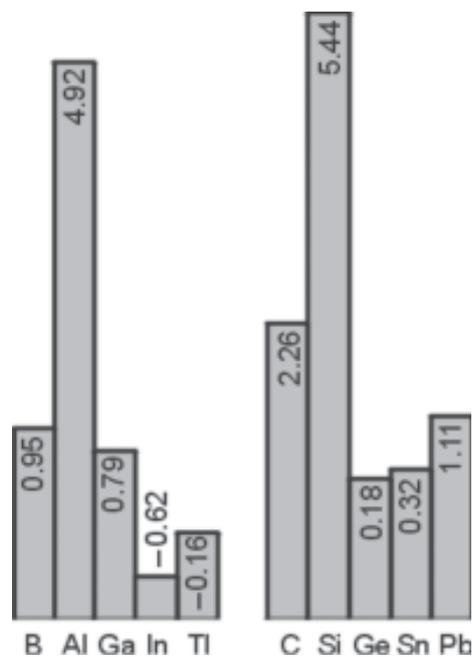



Figura 2: Abundâncias na crosta terrestre dos elementos do Grupo 13/III e do Grupo 14/IV. Os números são os logarítimos da abundância em partes por milhão em massa (Fonte: Bibliografia 2)

DIAMANTE E GRAFITE

Diamante e grafite, as duas formas cristalinas do carbono elementar são notavelmente diferentes. O diamante efetivamente é um isolante elétrico; o grafite é um bom condutor. O diamante é a substância mais dura conhecida e consequentemente o melhor abrasivo; o grafite impuro (parcialmente oxidado) é escorregadio e frequentemente usado como lubrificante. Por causa de sua durabilidade, transparência e alto índice de refração, o diamante é uma das pedras preciosas mais valiosas; o grafite é mole e preto com um lustro levemente metálico e não é nem durável nem particularmente atraente. A origem dessas propriedades físicas amplamente diferentes pode ser relacionada com as estruturas e as ligações muito diferentes nesses dois polimorfos.

No diamante, cada átomo de C forma ligações simples de comprimento de 1,54 A^o com quatro átomos de C adjacentes nos vértices de um tetraedro regular (Figura 3). O resultado é uma estrutura rígida, covalente, tridimensional. Por outro lado, o grafite consiste no empilhamento de camadas planares dentro da qual cada átomo de C tem três vizinhos mais próximos de 1,42 A^o (Figura 4). Os planos estão amplamente separados um dos outros, o que indica que há forças mais fracas entre eles. A pronta clivagem do grafite paralela aos planos de átomos (que é aumentada pela presença de impurezas) explica o uso como lubrificante sólido. O diamante pode ser clivado, mas essa arte antiga requer perícia considerável, uma vez que as forças no cristal são muito simétricas.

A conversão de diamante em grafite à temperatura e pressão ambiente é espontânea, mas não ocorre a uma velocidade observável sob condições ordinárias. O diamante é a fase mais densa; assim, ele é favorecido por pressões elevadas e grandes quantidades de diamante abrasivo são fabricados industrialmente por um processo a pressão e temperatura elevadas e catalisados por metal do bloco d. O metal d (tipicamente níquel) dissolve o grafite a 1800 ^oC e 70 Kbar e a fase diamante menos solúvel cristaliza a partir desta. A síntese de diamantes com qualidade de pedra preciosa é possível, mas ainda não é econômica.

Como a síntese do diamante a pressão elevada é onerosa e incômoda, um processo à baixa pressão seria altamente atrativo. De fato, sabe-se há muito tempo que cristais de diamante microscópicos podem ser formados misturados com grafite pela deposição de átomos de C sobre uma superfície quente na ausência de ar. Os átomos de C são produzidos pela pirólise do metano e o hidrogênio atômico também produzido na pirólise tem um papel importante em favorecer o diamante e não o grafite. Uma propriedade do hidrogênio atômico é que ele reage mais rapidamente com o grafite do que com o diamante para produzir hidrocarbonetos voláteis; assim, o grafite indesejável é eliminado. Embora o processo não seja to-

talmente perfeito, filmes de diamante sintético já são empregados em aplicações, desde o endurecimento de superfícies sujeitas à abrasão até na construção de dispositivos eletrônicos.

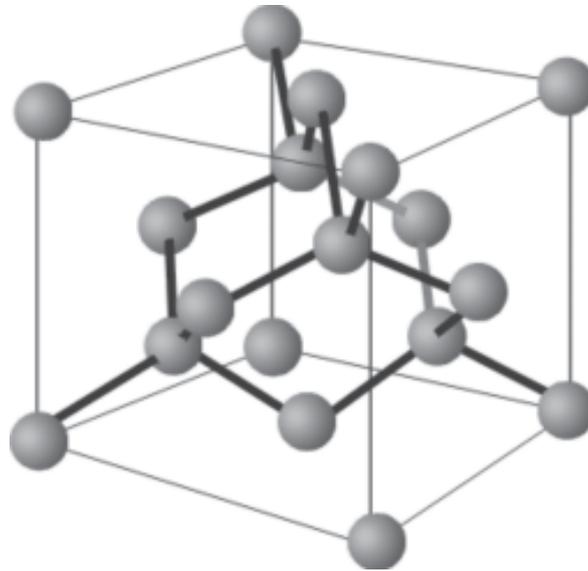



Figura 3: Estrutura cúbica do diamante (Fonte: Bibliografia 2)

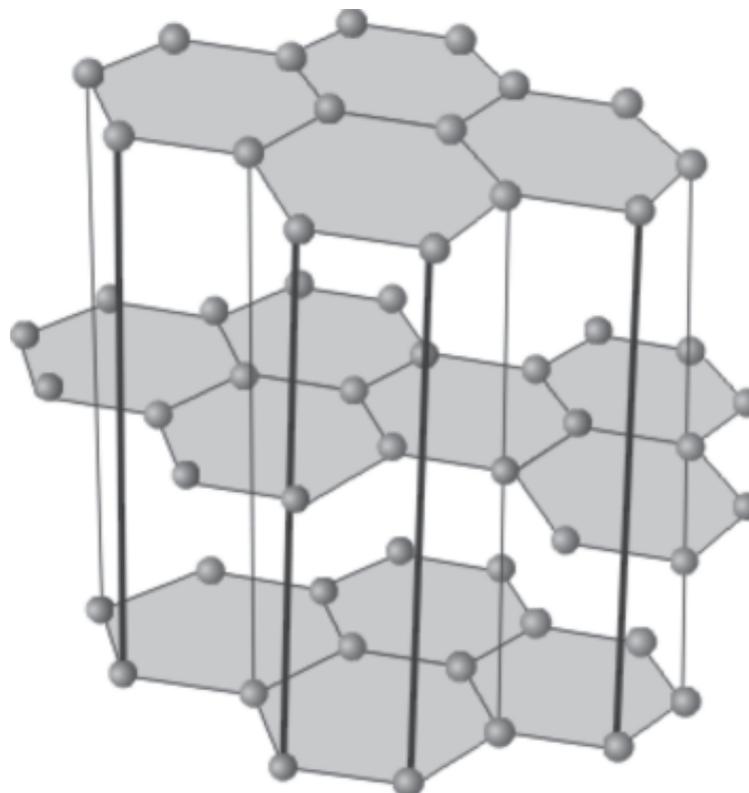



Figura 4: Estrutura do grafite. Como indicado pelas linhas verticais, os anéis estão alinhados em planos alternados, e não em planos adjacente (Fonte: Bibliografia 2).

FULERENOS

Na década de 80 foi descoberta o *cluster* C_{60} em forma de bola de futebol, foi uma descoberta que causou muita excitação na comunidade científica. Muito desse interesse é pelo fato de que o carbono é um elemento comum e havia pouca probabilidade de serem encontradas estruturas novas de carbono molecular.

Quando um arco elétrico é fechado entres os eletrodos do carbono em uma atmosfera inerte, uma quantidade grande de fuligem é formada junto com quantidades significativas de C_{60} e quantidades muito menores de outro fulerenos. A molécula consiste de anéis de carbono de cinco e seis membros e a simetria global é icosaédrica na fase gasosa (Figura 5).

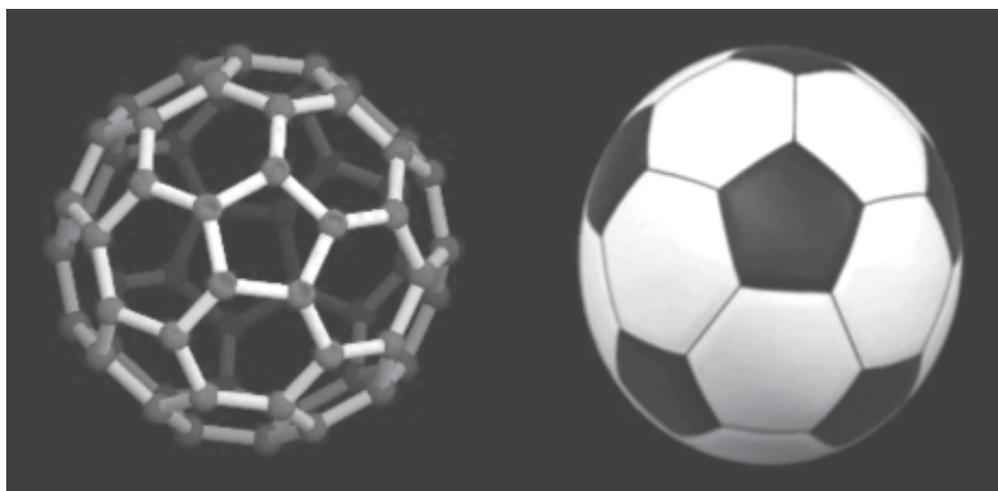



Figura 5: Estrutura do cluster C_{60} e a comparação com uma bola de futebol.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: CARBONO E COMPOSTOS

PARTE A

1. Em um tubo de ensaio colocar 5 mL de uma solução de sulfato de alumínio e 5 mL de da solução de carbonato de sódio. Observe e anote.
2. Em um tubo de ensaio adicionar 5 g de bicarbonato de sódio e 3 mL de ácido sulfúrico concentrado, fechar o tubo com uma rolha atravessada por um tubo de escape dobrado em ângulo reto, aproximar o tubo em um béquer contendo uma vela acesa de tal modo que a chama esteja totalmente no béquer. Observe e anote.
3. Coloque em um erlenmeyer de 125 mL limpo e seco uma espátula de carbeto de cálcio. Feche o erlenmeyer com uma rolha atravessada por um funil de separação e um tubo de escape dobrado em ângulo reto. Adicione

10 mL de água lentamente. Decorrido 1-2 minutos incendiar o gás e observar o tipo de chama. Soprar a chama e observar se há alguma alteração (o acetileto tem uma chama fuliginosa).
Nesta experiência aprenderemos ainda a identificar a presença de íons Ca^{2+} e CO_3^{-2} empregando reações químicas características destas espécies. A seguir, verificaremos a sua presença no mármore, casca de ovos, conchas marinhas e giz.

PARTE B: Identificação de íons carbonato.
Transfira uma ponta de espátula do sal $CaCO_3$ para um tubo de ensaio e adicione cerca de 1 mL de HCl 6 mol/L. Observe a formação de bolhas de CO_2. A formação de CO_2 é evidenciada da presença de íons CO_3^{-2}. A reação que ocorre é a seguinte:

$$CaCO_{3(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \rightarrow Ca^{+2}_{(aq)} + H_2O_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} + CO_{2(g)}$$

A identificação deste gás pode ser feita de forma conclusiva se for recebido em uma solução saturada de $Ba(OH)_2$ (água de barita). Se o gás for o CO_2 este reagirá com o hidróxido de bário formando uma película branca de $BaCO_3$ na superfície da solução. A reação que ocorre é a seguinte:

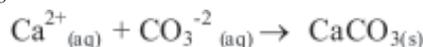
$$CO_{2(g)} + Ba^{+2}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow BaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)}$$

Este procedimento pode ser executado empregando-se um sistema fechado.

PARTE C: Identificação de Íons Cálcio.
Use um conta-gotas para retirar 1 mL da solução sobrenadante resultante da reação entre $CaCO_3$ e o HCl, de acordo com a reação entre estas duas espécies, devemos ter íons Ca^{+2} nesta solução.
Adicione com um conta-gotas, solução de amônia 4 mol/L até o meio tornar-se alcalino, o que pode ser verificado com o uso de papel de tornassol. A adição de amônia é feita para neutralizar o excesso de HCl.

$$H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + NH_4OH_{(aq)} \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(aq)}$$

A seguir adicione cerca de 3 gotas de uma solução de $(NH_4)_2CO_3$ 1,5 mol/L. Na presença de Ca^{+2} deverá ocorrer a formação de um precipitado branco de $CaCO_3$ conforme a reação:

$$Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{-2}{}_{(aq)} \rightarrow CaCO_{3(s)}$$

A formação do precipitado identifica a presença de cálcio.

PARTE D: Identificação de Íons Ca^{2+} e CO_3^{-2} nas Amostras Fornecidas.
Lave as cascas de ovos, retire a película interna e seque em estufa a cerca de 100º C em uma cápsula de porcelana. Triture bem em um almofariz. Proceda da mesma forma quanto a lavagem secagem e trituração das conchas marinhas. No caso do mármore e do giz será necessária somente a trituração do material. As outras amostras podem ser empregadas diretamente.

Utilize os procedimentos anteriores (itens B e C) para identificar a presença de Ca^{2+} e CO_3^{-2} nas amostras fornecidas.

OBSERVAÇÃO: Apos as atividades experimentais responda as perguntas da auto-avaliação.

CONCLUSÃO

Os elementos do bloco *p* da tabela periódica, onde encontraremos o complexo, mais fascinante, mundo dos ametais (ou não-metais). Aqui, perto do centro da tabela periódica, encontramos propriedades estranhas, porque os elementos não são tão eletropositivos para perder elétrons com facilidade, nem são ta eletronegativos para ganha-los facilmente. A camada de valência semi-preenchida desses elementos lhes dá as propriedades especiais que estabelecem a linha divisória entre metais e ametais.

Vimos também que o carbono é o centro da vida e da intelgência natural. O carbono elementar é encontrado em diferentes formas: grafite, diamante e fulereno.

RESUMO

Existe uma grande variação nas propriedades químicas e físicas quando descemos nos grupos do boro e do carbono. Os membros mais leves de cada grupo são os não-metais e os mais pesados são os metais. Similaridades químicas e físicas são particularmente pronunciadas entre o boro e seu vizinho diagonal, o silício. A maioria dos elementos dos dois grupos, o número de oxidação do grupo (+3 para o Grupo 13/III e +4 para o Grupo 14/IV) é dominante nos compostos que estes elementos formam. As exceções principais são o tálio e o chumbo, para os quais o número de oxidação comum é duas unidades menor que o máximo do grupo, sendo +1 pra o tálio e +2 para o chumbo.

A ocorrência de dois ou mais polimorfos significativamente diferentes é uma característica comum dos elementos dos elementos do bloco *p*, e é bem ilustrada pelo boro e carbono elementar (carbono e diamante).

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Escreva as equações das reações ocorridas fazendo associação aos respectivos experimentos e incluindo comentários sobre as mesmas quando necessário.
2. Que reações químicas são necessárias para transformar um carbonato em bicarbonato e vice-versa?
3. Por que é utilizado CO_2 liquefeito nos extintores de incêndio? Justifique sua resposta.
4. Como pode ser explicada a efervescência dos antiácidos?
5. O que é gelo seco e como pode ser obtido? Cite duas aplicações.

PRÓXIMA AULA

Formação dos orbitais moleculares e a aplicação da Teoria do Orbital Molecular (TOM).

REFERÊNCIAS

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4 ed. São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry.** 2 ed. Oxford, Oxford University Press. 1994.
BARROS, H.L.C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. Editora Edgard Blücher, 1997.
ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Editora Bookman, 2006.
BRADY, J.; HUMISTON, G. E. **Química Geral**. v. I. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986.